

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-254824

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl.

G03F 7/022
H01L 21/027

(21)Application number : 07-059371

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 17.03.1995

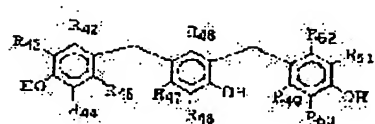
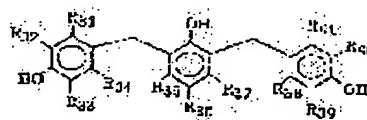
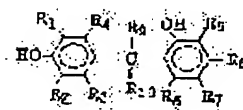
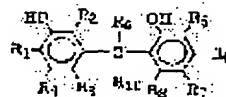
(72)Inventor : SATO KENICHIRO
SHIRAKAWA KOJI
SAKAGUCHI SHINJI

(54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a compsn. having high sensitivity, high resolving power and wide development latitude independently of film thickness and having small dependency of resist performance on film thickness by incorporating an alkali-soluble resin and at least two kinds of naphthoquinonediazidosulfonic esters of specified polyhydroxy compds.

CONSTITUTION: This photoresist compsn. contains an alkali-soluble resin, at least one of 1,2-naphthoquinonediazidosulfonic monoesters of polyhydroxy compds. represented by formulae I, II, etc., and at least one of 1,2-naphthoquinonediazidosulfonic esters of polyhydroxy compds. represented by formulae III, IV, etc. In the formulae I, II, each of R1 and R2 is H, halogen, alkyl, etc., each of R3 and R4 is H, halogen, cycloalkyl, etc., each of R5-R8 is H, alkyl cycloalkyl, etc., and each of R9 and R10 is H or alkyl. In the formulae III, IV, each of R31-R52 is H, halogen, alkoxy, etc.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.01.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3501422

[Date of registration] 12.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-254824

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022			G 0 3 F 7/022	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平7-59371

(22) 出願日 平成7年(1995)3月17日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 白川 浩司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 坂口 新治

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【目的】 膜厚に依らず高感度、高解像力、かつ現像ラ
チチュードが広く、更にレジスト性能の膜厚依存性小さ
いポジ型フォトレジスト組成物を提供することである。
特に、本発明では、感度、解像力が著しく向上したポジ
型フォトレジスト組成物を提供することが目的である。

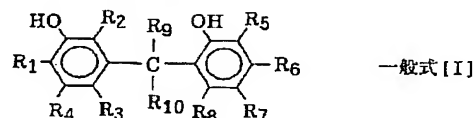
【構成】 アルカリ可溶性樹脂と、特定のポリヒドロキ
シ化合物の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸モ
ノエステル of 少なくとも1種及び特定のポリヒドロキシ
化合物の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エス
テル of 少なくとも1種とを含有することを特徴とするポ
ジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

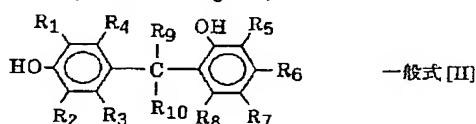
【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、並びに下記一般式〔I〕～〔I V〕で表されるポリヒドロキシ化合物の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸モノエステル

*で表されるポリヒドロキシ化合物の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルの少なくとも1種を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

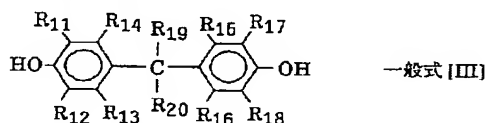
【化1】



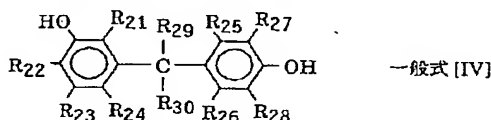
一般式〔I〕



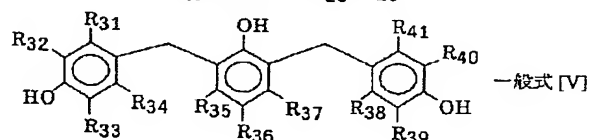
一般式〔II〕



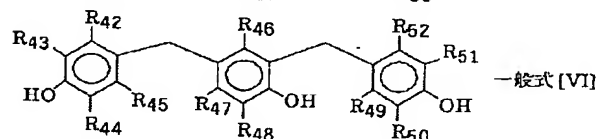
一般式〔III〕



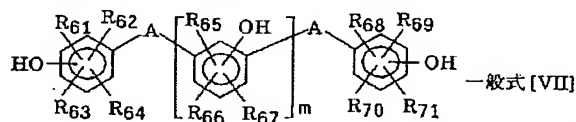
一般式〔IV〕



一般式〔V〕



一般式〔VI〕



一般式〔VII〕

ここで、

R₁、R₂；それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基（但し、どちらか一方は水素原子である）

R₃、R₄；それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基

R₅；水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基（但し、R₉、R₁₀がともに水素原子の場合、R₅は水素原子ではない）

R₆～R₈；それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基

R₉、R₁₀；それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（但し、R₉、R₁₀は環を形成していてもよい）

R₁₁、R₁₂、R₂₁、R₂₂；それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基（但し、どちらか一方は水素原子である）

R₁₃、R₁₄、R₂₃、R₂₄；それぞれ独立に、水素原子、

ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基

R₁₅、R₁₆、R₂₅、R₂₆；それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基

R₁₉、R₂₀、R₂₉、R₃₀；それぞれ独立に上記R₉、R₁₀と同様の内容を表す。

R₁₇、R₁₈、R₂₇、R₂₈；それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基（但し、同時に水素原子であることはない）

R₃₁～R₅₂；それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはシクロアルキル基を表し、但し、少なくとも1つはシクロアルキル基、

R₆₁～R₇₁；それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基もしくはシクロアルキル基を表し、但し、少なくとも1つはシクロアルキル基、

A ; -CH (R₁₂) - (R₁₂ は、水素原子、アルキル基、を表す。)、
m ; 2 又は 3
を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアルカリ可溶性樹脂と特定の 1, 2-キノンジアジド化合物を含有し、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、γ線、シンクロトン放射線等の放射線に感応するポジ型フォトリソレジスト組成物に関するものであり、更に詳しくは、膜厚の変動によらず高い解像力、及び高感度が得られ、且つ現像ラチチュードの良好な、微細加工用ポジ型フォトリソレジストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポジ型フォトリソレジストは、半導体ウエハ一、ガラス、セラミックスもしくは金属等の基板上にスピン塗布法もしくはローラー塗布法で 0.5 ~ 2 μm の厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線照射等により焼き付け、必要により露光後ベークを施してから現像してポジ画像が形成される。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターン状の加工を施すことができる。代表的な応用分野には IC 等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトファブ리케이션工程等がある。それらの集積回路はその集積度をますます高めており、超 LSI などの半導体基板の製造においては 0.5 μm あるいはそれ以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされる様になってきている。かかる用途においては、特に安定して高い解像力が得られ、常に一定の加工線幅を確保する上で広い現像ラチチュードを有するフォトリソレジストが要求されている。また、回路の加工欠陥を防止するために現像後のレジストのパターンに、レジスト残渣が発生しないことが求められている。更に、露光後にベークを行う工程があるので、耐熱性の高いレジストが望まれている。

【0003】また、特に 0.5 μm 以下のような超微細パターンの形成においては、例えば、ある塗布膜厚で一定の解像力が得られたとしても、塗布膜厚を僅かに変えただけで得られる解像力が劣化してしまう現象（以降、「膜厚依存性」と呼ぶ）があることが判ってきた。驚くべきことに、膜厚が僅かに百分の数 μm 変化するだけで解像力が大きく変化し、しかも、現在市販されている代表的なポジ型フォトリソレジストのいずれをとっても、多かれ少なかれ、このような傾向があることも判った。具体的には、露光前のレジスト膜の厚みが所定膜厚に対して λ/4n (λ は露光波長、n はその波長におけるレジスト膜の屈折率) の範囲で変化すると、これに対して得られる解像力が変動するのである。この膜厚依存性の問題

は、例えば、SPIE Proceedings 第 1925 巻 626 頁 (1993 年) においてその存在が指摘されており、これがレジスト膜内の光の多重反射効果によって引き起こされることが述べられている。

【0004】特に、高解像力と矩形の断面形状のパターンが得られるようにレジストのコントラストを高めようとすると、この膜厚依存性が大きくなる場合が多いことが判った。実際に半導体基板を加工する際には、基板面にある凹凸や、塗布膜厚のムラによって場所ごとに微妙に異なる膜厚で塗布されたレジスト膜を使ってパターンを形成することになる。従って、ポジ型フォトリソレジストを使ってその解像の限界に近い微細加工を実施する上では、この膜厚依存性が一つの障害となっていた。

【0005】従って、レジストには上述のような種々の性能に関して高い性能が要求されている。これまで、解像力を高めるために種々の特定構造を有するポリヒドロキシ化合物を用いることが提案されている。例えば、1, 2-ナフトキノンジアジド化合物が数多く提案されている。例えば、特開昭 57-63526、同 60-163043、同 62-10645、同 62-10646、同 62-150245、同 63-220139、同 64-76047、特開平 1-189644、同 2-285351、同 2-296248、同 2-296249、同 3-48249、同 3-48250、同 3-158856、同 3-228057、特表平 4-502519、米国特許 4957846、同 4992356、同 5151340、同 5178986、欧州特許 530148 等に開示されている。ところが、これらの感光物を用いても、膜厚依存性の低減という観点では不十分であった。

【0006】しかしながら、上述のような種々の性能に関して充分なものは得られなかった。特に、感度、解像力、上記膜厚依存性について、改善の余地があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、膜厚に依らず高感度、高解像力、かつ現像ラチチュードが広く、更にレジスト性能の膜厚依存性小さいポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することである。特に、本発明では、感度、解像力が著しく向上したポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することが目的である。なお、本発明において「膜厚依存性」とは、露光前のレジスト膜厚が λ/4n の範囲で変化した時に、露光、(必要に応じてベークし) 現像して得られるレジストの解像力の変動を言う。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、特定の母核構造式を有する 2 つの芳香環を有するポリヒドロキシ化合物のキノンジアジド化合物のモノエステル体、並びに特定の母核構造式を有する 3 ~ 5 個の芳香環を有するポリヒドロキシ

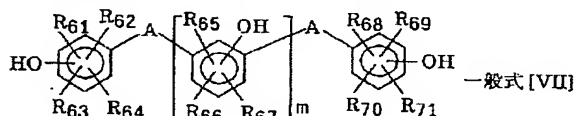
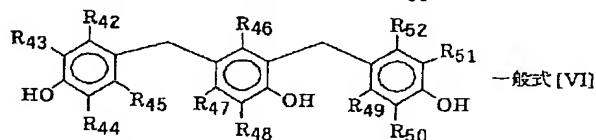
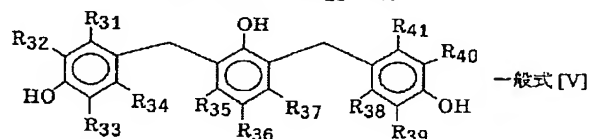
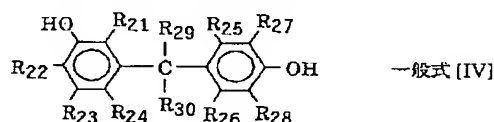
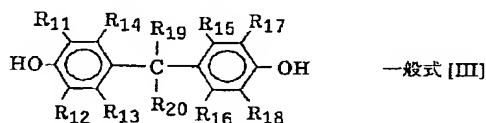
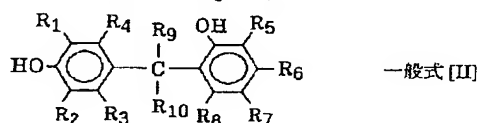
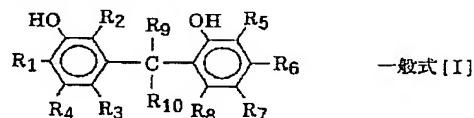
化合物のキノンジアジド化合物のエステル体の少なくとも1種を併用して用いることにより、上記問題点を解決することができることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0009】即ち、本発明の上記目的は、下記構成により達成することができる。アルカリ可溶性樹脂、並びに下記一般式〔I〕～〔IV〕で表されるポリヒドロキシ化合物の1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸モノ*

* エステルの少なくとも1種、及び下記一般式〔V〕～〔VII〕で表されるポリヒドロキシ化合物の1，2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルの少なくとも1種を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。

【0010】

〔化2〕



【0011】ここで、

R₁、R₂；それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基（但し、どちらか一方は水素原子である）

R₃、R₄；それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基

R₅；水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基（但し、R₉、R₁₀がともに水素原子の場合、R₅は水素原子ではない）

R₆～R₈；それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基

R₉、R₁₀；それぞれ独立に、水素原子、アルキル基（但し、R₉、R₁₀は環を形成していてもよい）

R₁₁、R₁₂、R₂₁、R₂₂；それぞれ独立に、水素原子、

ハロゲン原子、アルキル基、アリール基（但し、どちらか一方は水素原子である）

R₁₃、R₁₄、R₂₃、R₂₄；それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基

R₁₅、R₁₆、R₂₅、R₂₆；それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基

R₁₉、R₂₀、R₂₉、R₃₀；それぞれ独立に上記R₉、R₁₀と同様の内容を表す。

【0012】R₁₇、R₁₈、R₂₇、R₂₈；それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基（但し、同時に水素原子であることはない）

R₃₁～R₅₂；それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、もしくはシクロアルキ

ル基を表し、但し、少なくとも1つはシクロアルキル基、

$R_{61} \sim R_{71}$; それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基もしくはシクロアルキル基を表し、但し、少なくとも1つはシクロアルキル基、

A ; $-\text{CH}(R_{12})-$ (R_{12} は、水素原子、アルキル基を表す。)、

m ; 2又は3

を表す。

【0013】本発明は、特定構造の2個の芳香環を有するポリヒドロキシ化合物のキノンジアジド化合物のモノエステル体と、特定構造の3～5個の芳香環を有するポリヒドロキシ化合物のキノンジアジド化合物のエステル体を用いることにより、高感度、高解像力、かつ現像ラチチュードが広く、更にレジスト性能の膜厚依存性の全てにおいて良好となる。特に、本発明においては、膜厚に依らず感度、解像力が著しく優れるようになる。また本発明は、上記特定のキノンジアジド化合物のエステル体の併用に加えて更に、特に分別（あるいは単分散）ノボラック樹脂及び1分子中の総炭素数と水酸基の数を規定されたフェノール性水酸基含有の低分子化合物（アルカリ溶解促進剤（SE剤））との組み合わせにより、既述の本発明の効果がより良好になる。更に、意外なことに、特定のノボラック樹脂と、規定された低分子化合物とを組み合わせると、期待通り低分子化合物の溶解促進作用によりレジストの感度が著しく向上することに加え、いずれか単独の使用で得られるよりも著しく広い現像ラチチュードが得られる。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明に用いる一般式〔I〕～〔VII〕で示されるポリヒドロキシ化合物について詳細に説明する。一般式〔I〕～〔IV〕の $R_1 \sim R_4$ 、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 $R_{21} \sim R_{24}$ において、ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子が好ましく、特に塩素原子が好ましい。アルキル基としてはメチル基、エチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。アリール基としてはフェニル基、トルイル基、キシリル基、クメニル基が好ましい。 R_3 、 R_4 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{23} 、 R_{24} において、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましい。 R_1 、 R_2 、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} としては水素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましい。 R_3 、 R_4 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{23} 、 R_{24} としては、水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。

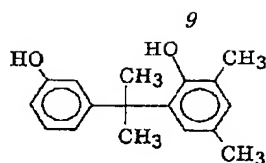
【0015】一般式〔I〕～〔IV〕の $R_5 \sim R_8$ 、 $R_{15} \sim R_{18}$ 、 $R_{25} \sim R_{28}$ において、アルキル基としては、炭素数1～4の低級アルキル基が好ましい。アリール基としてはフェニル基、トルイル基、キシリル基、クメニル基が好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペン

チル基、シクロヘキシル基が好ましい。 R_5 としては水素原子（ただし、 R_9 、 R_{10} がともに水素原子のときは R_5 は水素原子ではない）、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基が好ましい。 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{27} 、 R_{28} としては、水素原子（ただし、 R_{17} 、 R_{18} および R_{27} 、 R_{28} が同時に水素原子であることはない）、炭素数1～4の低級アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基が好ましく、 R_{17} 、 R_{18} および R_{27} 、 R_{28} の一方が水素原子であるときは、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基が好ましい。 R_{17} 、 R_{18} 及び R_{27} 、 R_{28} がともに水素原子ではないときは、メチル基、エチル基、プロピル基、フェニル基が好ましい。 $R_6 \sim R_8$ 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{25} 、 R_{26} としては水素原子、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、フェニル基が好ましい。

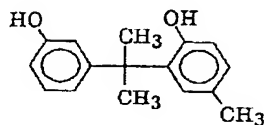
【0016】一般式〔I〕～〔IV〕の R_9 、 R_{10} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{29} 、 R_{30} において、アルキル基としては炭素数1～4の低級アルキル基が好ましく、より好ましくはメチル基、エチル基であり、最も好ましいのはメチル基である。本発明において用いられる一般式〔I〕～〔IV〕のポリヒドロキシ化合物の具体例を以下に示す。

【0017】

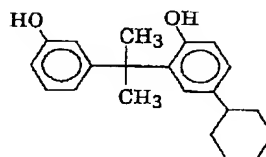
【化3】



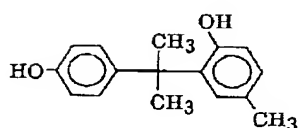
[I-1]



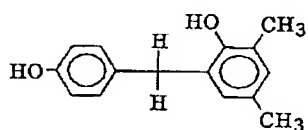
[I-2]



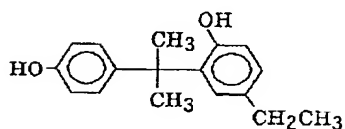
[I-3]



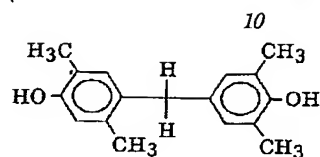
[II-1]



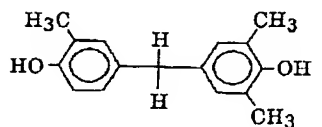
[II-2]



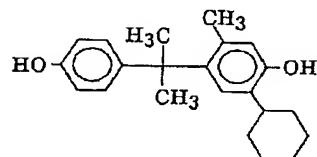
[II-3]



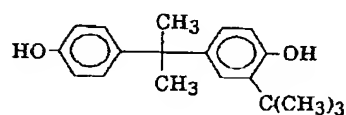
[III-1]



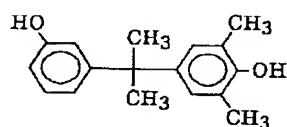
[III-2]



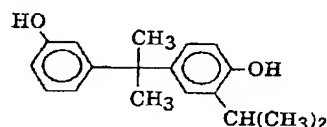
[III-3]



[III-4]



[IV-1]



[IV-2]

【0018】

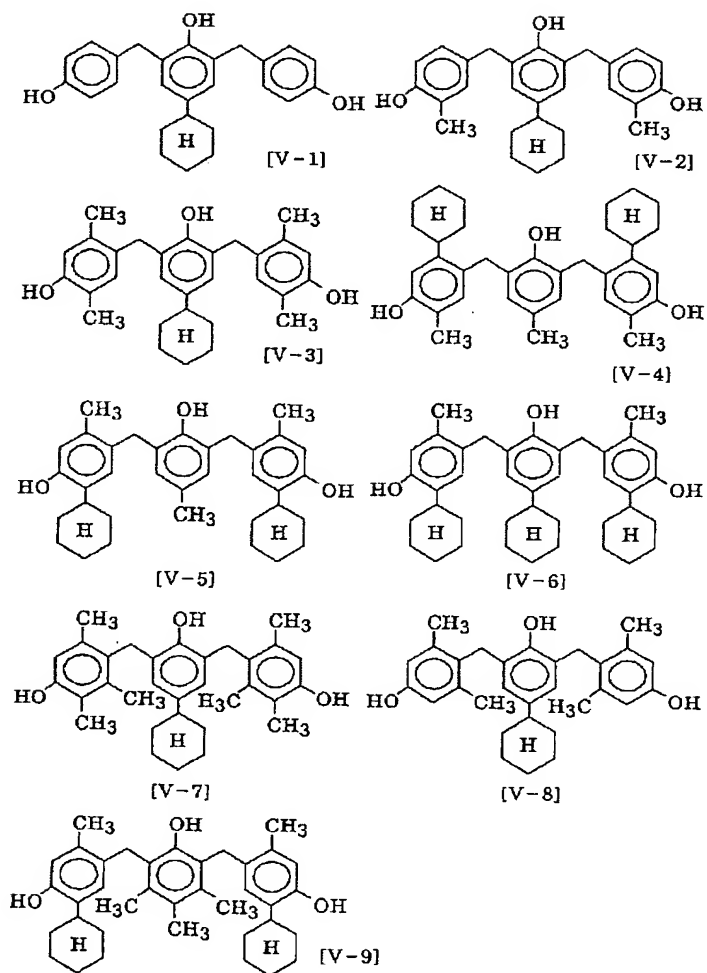
【化4】

【0019】上記一般式〔V〕もしくは〔VI〕の R_{31} 、 R_{41} 、 R_{42} ～ R_{52} において、ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子もしくはフッ素原子が好ましく、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基もしくは*t*-ブチル基の様な炭素数1～4のアルキル基が好ましく、特に好ましくはメチル基である。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基もしくは*t*-ブトキシ基の様な炭素数1～4のアルコキシ基が好ましく、特に好ましくはメトキシ基である。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましく、特に好ましくはシクロヘキシル基である。

【0020】一般式〔V〕もしくは〔VI〕で表される化合物の具体例としては下記〔V-1〕～〔V-9〕及び〔VI-1〕～〔VI-9〕で示される化合物を挙げることができるが、本発明で使用できる化合物はこれら

に限定されるものではない。これらのポリヒドロキシ化
 合物は、単独で、もしくは2種以上混合して用いられ
 る。

*

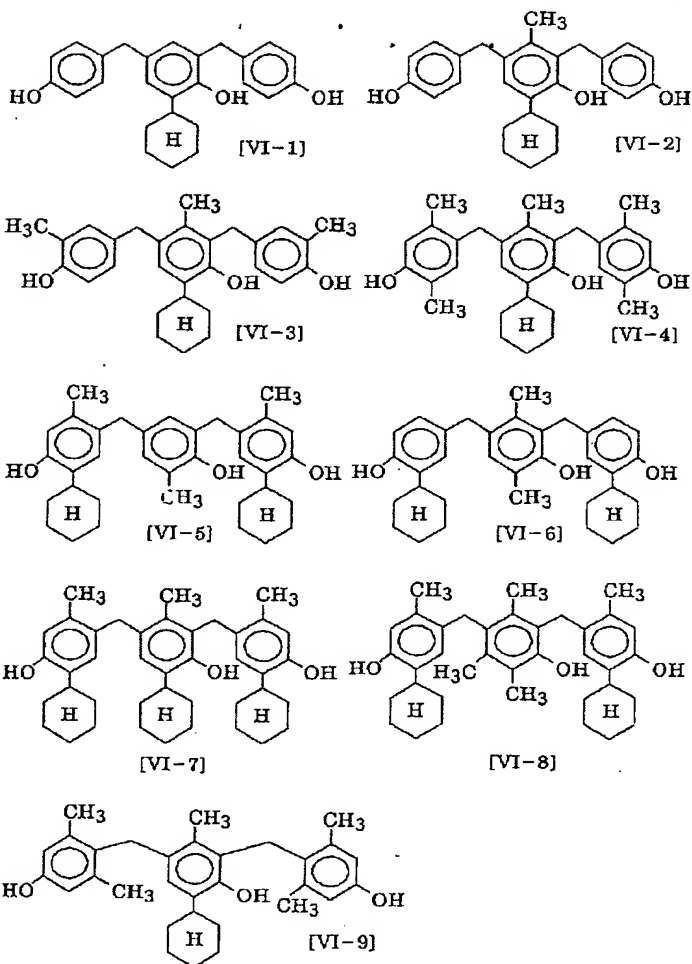


【0022】

【化6】

13

14



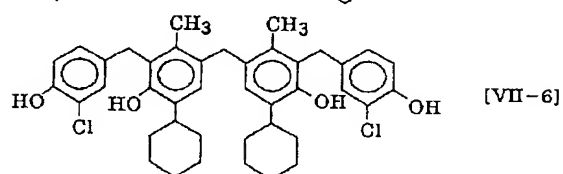
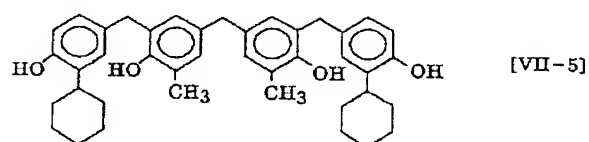
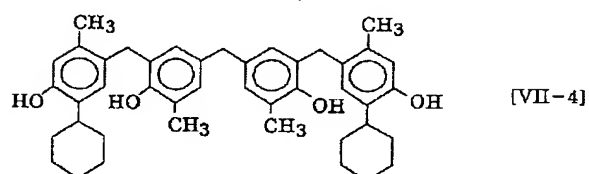
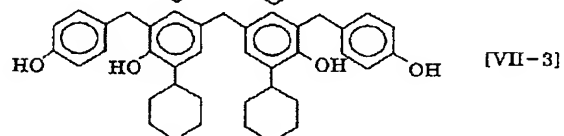
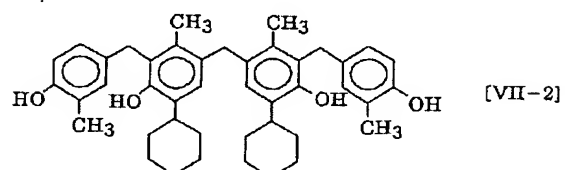
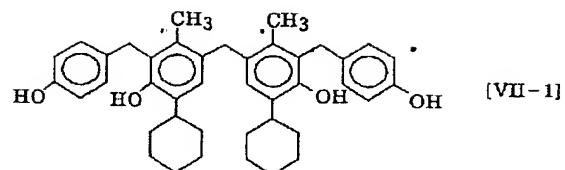
【0023】これらの中で、既述の本発明の目的に対して最も良好な効果を与える化合物は、前記一般式〔V〕もしくは〔VI〕の $R_{35} \sim R_{37}$ 、 $R_{46} \sim R_{48}$ のうち、それぞれ少なくとも1つがシクロヘキシル基を有する化合物、即ち、〔V-1〕、〔V-2〕、〔V-3〕、〔V-7〕、〔V-8〕、〔VI-1〕、〔VI-2〕、〔VI-3〕、〔VI-4〕及び〔VI-9〕が特に好ましい。

【0024】上記一般式〔VII〕において $R_{61} \sim R_{72}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基のような炭素数1~4のアルキル基が好ましく、特に好ましくはメチル基である。また、 $R_{61} \sim R_{71}$ のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、アリール基としては、フェニル基、トルイル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基が、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、

n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基が、アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基が好ましい。シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましく、シクロヘキシル基が特に好ましい。また、上記一般式〔VII〕において $R_{61} \sim R_{64}$ 、 $R_{68} \sim R_{71}$ としては、具体的にはメチル基、エチル基、塩素原子、メトキシ基、アセチル基、フェニル基が好ましい。 $R_{65} \sim R_{67}$ としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、メトキシ基が好ましい。一般式〔VII〕で表される化合物の具体例としては下記〔VII-1〕~〔VII-12〕で示される化合物を挙げることができるが、本発明で利用できる化合物はこれらに限定されるものではない。これらのポリヒドロキシ化合物は、単独で、もしくは2種以上混合して用いられる。

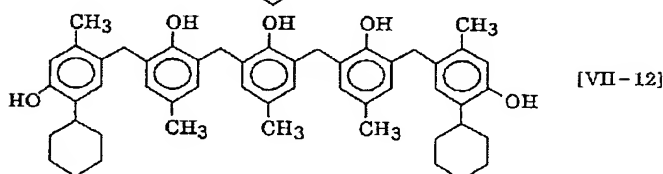
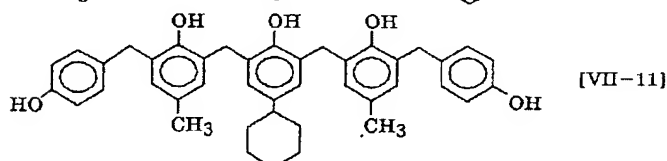
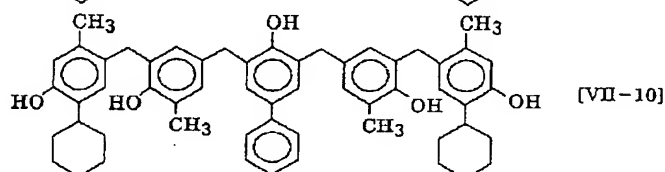
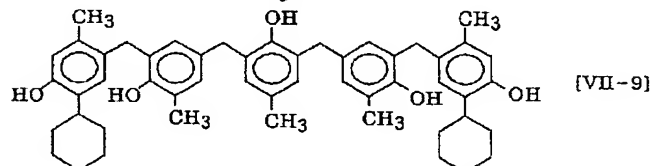
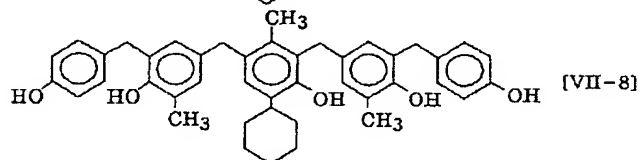
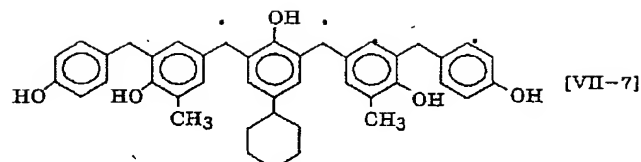
【0025】

【化7】



【0026】

【化8】



【0027】本発明に用いる各々の感光物は、例えば前記式〔I〕～〔VII〕で示されるポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（及び／又は-4-）スルホニルクロリドとを、塩基性触媒の存在下で、エステル化反応を行うことにより得られる。即ち、所定量のポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（及び／又は-4-）スルホニルクロリドを、ジオキサン、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン、クロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、ジクロロエタン、メチルイソブチルケトン、ジメトキシエタン、ジグリム、酢酸エチル、ジクロロメタン、γ-ブチラクトン等の溶媒をフラスコ中に仕込み、塩基性触媒、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、4-メチルモルホリン、N-メチルピペラジン、N-メチルピペリジン等を滴下して縮合させる。得られた生成物は、水に晶析後、水洗し更に精製乾燥する。

【0028】通常のエステル化反応においては、エステル化数及びエステル化位置が種々異なる混合物が得られる。本発明に用いる一般式〔I〕～〔IV〕においては、特定のポリヒドロキシ化合物を用いることにより、選択的にモノエステル化することができる。ここで、本発明に用いることのできる感光物中のモノエステル体の含有量は、254nmの紫外線を使用した検出器を用いて測定した高速液体クロマトグラフィーの全パターン面積に対して、50%以上になるように反応を制御することによりエステル化に選択性を有することができる。本発明において、より好ましくはモノエステル体が55%以上、更に好ましくはモノエステル体が60%以上である。エステル化反応の選択性をより高めるには、前記塩基性触媒のうち、特に4-メチルモルホリン、N-メチルピペラジン、N-メチルピペリジン等の脂肪族環状アミンが好ましい。

【0029】一般式〔V〕、〔VI〕のポリヒドロキシ化合物を用いると、選択的にジエステル体を得ることが容

易である。しかし、ジエステル体の含有量は高速クロマトグラフィーの面積の 50%以上であり、且つ完全置換体のパターン面積が 40%未満になる様に反応を制御することが好ましい。ジエステル体が 50%未満で、完全置換体が 40%以上では膜厚依存性が大きく、本発明の効果を奏しにくい。より好ましくはジエステル体が 60%以上で、完全置換体が 30%未満である。更に好ましくはジエステル体が 70%以上で、完全置換体が 20%未満である。よりエステル化反応の選択性を高めるには、特に 4-メチルモルホリン、N-メチルピペラジン、N-メチルピペリジン等の脂肪族環状アミンを用いることが好ましい。

【0030】一般式〔V I I〕のポリヒドロキシ化合物を用いる場合、エステル化率は、原料である 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（および/または-4-）スルホニルクロリドとポリヒドロキシ化合物の混合比により制御できる。即ち、添加された 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（および/または-4-）スルホニルクロリドは、実質上全てエステル化反応を起こすので、所望のエステル化率の混合物を得るためには、原料の仕込みモル比を調整すれば良い。

【0031】1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（および/または-4-）スルホニルクロリドと前記ポリヒドロキシ化合物のモル比〔1, 2-ナフトキノンジアジド/ポリヒドロキシ化合物〕の好ましい範囲は、前記一般式（I）において $m=2$ の場合、1. 2~3. 2であり、 $m=3$ の場合は 1. 2~3. 8である。さらに好ましい範囲は、 $m=2$ の場合、1. 5~2. 8であり、 $m=3$ の場合は 1. 8~3. 5である。この範囲のモル比ではポリヒドロキシ化合物の一定量が残存し、本発明の目的に対し良好な効果を示す。この仕込みモル比が、この範囲より低い場合、未露光部の著しい膜べりが観測され、逆に、大きい場合には、本発明の効果が発現しにくい。

【0032】必要に応じて、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルと 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルを併用することもできる。また、前記方法における反応温度は、通常 -20~60℃、好ましくは 0~40℃である。

【0033】本発明において、感光物としての一般式〔I〕~〔I V〕のポリヒドロキシ化合物のエステル体と一般式〔V〕~〔V I I〕のポリヒドロキシ化合物のエステル体の使用比は、重量比で 5/95~95/5 が好ましく、より好ましくは 10/90~90/10 である。前記のような方法で合成される本発明の感光性化合物は、樹脂組成物として使用する際に、上記各々の感光物の少なくとも 2 種もしくは 3 種以上混合してアルカリ可溶性樹脂に配合して使用されるが、その配合量は、アルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対し該感光物 5~10 重量部、好ましくは 20~60 重量部である。この使

用比率が 5 重量部未満では残膜率が著しく低下し、また 100 重量部を越えると感度及び溶剤への溶解性が低下する。

【0034】本発明では、前記感光物を用いるべきであるが、必要に応じて、以下に示すポリヒドロキシ化合物の 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-（及び/又は-4-）スルホニルクロリドとのエステル化物を併用することができる。この際、これらのポリヒドロキシ化合物のナフトキノンジアジドエステル感光物と本発明における感光物の比率は、20/80~80/20（重量比）の割合であることが好ましい。即ち、本発明の感光物が全感光物の 20 重量%未満では本発明の効果を十分に発揮できない。

【0035】ポリヒドロキシ化合物の例としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 5'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシベンゾフェノン類、

【0036】2, 3, 4-トリヒドロキシアセトフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルベンチルケトン、2, 3, 4-トリヒドロキシフェニルヘキシルケトン等のポリヒドロキシフェニルアルキルケトン類、

【0037】ビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）メタン、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）メタン、ビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）プロパン-1、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）プロパン-1、ノルジヒドログアイアレチン酸等のビス（ポリヒドロキシフェニル）アルカン類、

【0038】3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸フェニル、3, 4, 5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル等のポリヒドロキシ安息香酸エステル類、

【0039】ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル）メタン、ビス（3-アセチル-4, 5, 6-トリヒドロキシフェニル）-メタン、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル）ベンゼン、ビス（2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル）ベンゼン等のビス（ポリヒドロキシベンゾイル）アルカン又はビス（ポリヒドロキシベンゾイル）アリール類、

【0040】エチレングリコール-ジ（3, 5-ジヒドロキシベンゾエート）、エチレングリコール-ジ（3, 4, 5-トリヒドロキシベンゾエート）等のアルキレン

ージ (ポリヒドロキシベンゾエート) 類、

【0041】 2, 3, 4-ビフェニルトリオール、3, 4, 5-ビフェニルトリオール、3, 5, 3', 5'-ビフェニルテトラオール、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラオール、2, 4, 6, 3', 5'-ビフェニルペンタオール、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ビフェニルヘキサオール、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ビフェニルヘキサオール等のポリヒドロキシビフェニル類、

【0042】 4, 4'-チオビス (1, 3-ジヒドロキシ) ベンゼン等のビス (ポリヒドロキシルスルフィド) 類、

【0043】 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のビス (ポリヒドロキシフェニル) エーテル類、

【0044】 2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド等のビス (ポリヒドロキシフェニル) スルフォキシド類、

【0045】 2, 2', 4, 4'-ジフェニルスルフォン等のビス (ポリヒドロキシフェニル) スルフォン類、

【0046】 トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、4, 4', 4''-トリヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、4, 4', 2'', 3'', 4''-ペンタヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4'-ヘキサヒドロキシ-5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン、2, 3, 4, 2', 3', 4', 3'', 4''-オクタヒドロキシ-5, 5'-ジアセチルトリフェニルメタン、2, 4, 6, 2', 4', 6'-ヘキサヒドロキシ-5, 5'-ジプロピオニルトリフェニルメタン等のポリヒドロキシトリフェニルメタン類、

【0047】 3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スビロビーインダン-5, 6, 5', 6'-テトラオール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スビロビーインダン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサオール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スビロビーインダン-4, 5, 6, 4', 5', 6'-ヘキサオール、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スビロビーインダン-4, 5, 6, 5', 6', 7'-ヘキサオール等のポリヒドロキシルスビロビーインダン類、

【0048】 3, 3-ビス (3, 4-ジヒドロキシフェニル) フタリド、3, 3-ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル) フタリド、3', 4', 5', 6'-テトラヒドロキシルスビロ [フタリド-3, 9'-キサントレン] 等のポリヒドロキシフタリド類、

【0049】 モリン、ケルセチン、ルチン等のフラボノ色素類、

【0050】 α , α' , α'' -トリス (4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、

α , α' , α'' -トリス (3, 5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3, 5-ジ n -プロピル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3, 5-ジイソプロピル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3, 5-ジ n -ブチル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス (2, 4-ジヒドロキシフェニル) 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) ベンゼン、2, 4, 6-トリス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルチオメチル) メチチレン、1- [α -メチル- α - (4'-ヒドロキシフェニル) エチル] -4- [α , α' -ビス (4''-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [α -メチル- α - (4'-ヒドロキシフェニル) エチル] -3- [α , α' -ビス (4''-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [α -メチル- α - (3', 5'-ジメチル-4'-ヒドロキシフェニル) エチル] -4- [α , α' -ビス (3'', 5''-ジメチル-4''-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [α -メチル- α - (3'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル) エチル] -4- [α' , α' -ビス (3''-メチル-4''-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [α -メチル- α - (3'-メトキシ-4'-ヒドロキシフェニル) エチル] -4- [α' , α' -ビス (3''-メトキシ-4''-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [α -メチル- α - (2', 4'-ジヒドロキシフェニル) エチル] -4- [α' , α' -ビス (4''-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン、1- [α -メチル- α - (2', 4'-ジヒドロキシフェニル) エチル] -3- [α'' , α'' -ビス (4''-ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン等の特開平4-253058に記載のポリヒドロキシ化合物、

【0051】 p -ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、 p -ビス (2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、 m -ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、 m -ビス (2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾイル) ベンゼン、 p -ビス (2, 5-ジヒドロキシ-3-プロムベンゾイル) ベンゼン、 p -ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メチルベンゾイル) ベンゼン、 p -ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-メトキシベンゾイル) ベンゼン、 p -ビス (2, 3, 4-トリヒドロキシ-5-ニトロベンゾイル)

ベンゼン、p-ビス(2,3,4-トリヒドロキシ-5-シアノベンゾイル)ベンゼン、1,3,5-トリリス(2,5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1,3,5-トリリス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1,2,3-トリリス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1,2,4-トリリス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、 α , α' -ビス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)-p-キシレン、 α , α' , α' -トリリス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)メシチレン、

【0052】2,6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチル-ベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-メチル-ベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチル-ベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2'-ヒドロキシ-5'-エチル-ベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2',4'-ジヒドロキシ-ベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチル-ベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2',3',4'-トリヒドロキシ-5'-アセチル-ベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2',4',6'-トリヒドロキシ-ベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2',3',4'-トリヒドロキシ-ベンジル)-p-クレゾール、2,6-ビス-(2',3',4'-トリヒドロキシ-ベンジル)-3,5-ジメチル-フェノール、4,6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチル-ベンジル)-ピロガロール、4,6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチル-ベンジル)-ピロガロール、2,6-ビス-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジメチル-ベンジル)-1,3,4-トリヒドロキシ-フェノール、4,6-ビス-(2',4',6'-トリヒドロキシ-ベンジル)-2,4-ジメチル-フェノール、4,6-ビス-(2',3',4'-トリヒドロキシ-ベンジル)-2,5-ジメチル-フェノール等を挙げることができる。

【0053】また、ノボラック樹脂等フェノール樹脂の低核体を用いる事もできる。

【0054】本発明に用いるアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂やポリヒドロキシルチレン及びその誘導体を挙げることができる。これらの中で、特にノボラック樹脂が好ましく、所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。所定のモノマーとしては、フェノール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール、2,3-キシレノール等のキシレノール類、

m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、p-*t*-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール等のトリアルキルフェノール類、p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、3,5-ジメトキシフェノール、2-メトキシ-4-メチルフェノール、m-エトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-プロポキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-ブトキシフェノール、p-ブトキシフェノール等のアルコキシフェノール類、2-メチル-4-イソプロピルフェノール等のビスアルキルフェノール類、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クロロフェノール、ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、フェニルフェノール、レゾルシノール、ナフトール等のヒドロキシ芳香族化合物を単独もしくは2種以上混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0055】アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、o-ニトロベンズアルデヒド、m-ニトロベンズアルデヒド、p-ニトロベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、p-n-ブチルベンズアルデヒド、フルフラール、クロロアセトアルデヒド及びこれらのアセタール体、例えばクロロアセトアルデヒドジエチルアセタール等を使用することができるが、これらの中で、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。これらのアルデヒド類は、単独でもしくは2種以上組み合わせ用いられる。酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、酢酸及びシウ酸等を使用することができる。

【0056】また、特開昭60-45238、同60-97347、同60-140235、同60-189739、同64-14229、特開平1-276131、同2-60915、同2-275955、同2-282745、同4-101147、同4-122938等の公報に開示されている技術、即ち、ノボラック樹脂の低分子成分を除去あるいは減少させたものを用いるのが好ましい。

【0057】こうして得られたノボラック樹脂の重量平均分子量は、1500~25000の範囲であることが好ましい。1500未満では未露光部の現像後の膜減りが大きく、25000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーシ

ヨンクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもつて定義される。また、ノボラック樹脂の分散度（重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnの比、即ちMw/Mn）は1.5～7.0のものが好ましく、更に好ましくは1.5～5.0である。分散度が7を越える場合、本発明の効果が得られにくい。分散度が1.5未満の場合、ノボラック樹脂を合成する上で高度の精製工程を要するため、実用上の現実性に欠き不適切である。上記ノボラック樹脂の重量平均分子量と分散度は、ノボラック樹脂の種類によって適宜設定することができる。該アルカリ可溶性樹脂が、フェノール、クレゾール、キシレノール、トリメチルフェノール又はこれらの2種以上を含有する混合物とアルデヒド化合物との縮合反応により合成されたノボラック樹脂の場合、重量平均分子量は、5500～25000であることが好ましく、より好ましくは6000～25000である。更に、上記ノボラック樹脂は、重量平均分子量と数平均分子量の比が1.5～5.0であることが好ましい。該アルカリ可溶性樹脂が、p-クレゾール、o-クレゾール、2,3-キシレノール、2,6-キシレノール、トリメチルフェノール

を含有する混合物とアルデヒド化合物との縮合反応により合成された少なくとも1種のノボラック樹脂である場合、重量平均分子量と数平均分子量の比は1.5～5.0であって、重量平均分子量が1500～6000であることが好ましい。上記のように、用いるノボラック樹脂の種類により、重量平均分子量、分散度を所定範囲に設定することにより、本発明の効果がより著しくなる。
 【0058】本発明の組成物には、更に現像液への溶解促進のために、水不溶性アルカリ可溶性低分子を含有させることが好ましい。これにより、現像ラチチュードを向上させることができる。水不溶性アルカリ可溶性低分子としては、具体的にはポリヒドロキシ化合物を挙げることができる。好ましいポリヒドロキシ化合物としては、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルシド、2,4,2',4'-ビフェニルテトラオール、4,4'-チオビス(1,3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2,2',4,4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1,2,2-トリス(ヒドロキシフェニル)

プロパン、1,1,2-トリス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2,5,5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1,3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0059】これらの中でも、水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物として、一分子中の総炭素数が60以下であり、かつ1分子中に2～8個のフェノール性水酸基を有する水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物が好ましい。更には、該水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物は、フェノール性水酸基の数と芳香環の数との比が0.5～1.4であって、かつ1分子中の総炭素数が12～50であり、1分子中に2～10個のフェノール性水酸基を有する少なくとも1種の水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物であることが好ましい。かかる化合物のうち、水不溶性アルカリ可溶性樹脂に添加した際に、該アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度を増大させる化合物が特に好ましい。これにより、より一層現像ラチチュードが向上するようになる。

【0060】また該化合物の炭素数が60より大きいものでは本発明の効果が減少する。また12より小さいものでは耐熱性が低下するなどの新たな欠点が発生する。本発明の効果を発揮させるためには、分子中に少なくとも2個の水酸基数を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基の数と芳香環の数との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越える場合では該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0061】この低分子化合物の好ましい添加量は、アルカリ可溶性樹脂に対して1～80重量%であり、更に好ましくは2～70重量%である。80重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。本発明に用いられる芳香族水酸基を有する水不溶性アルカリ可溶性低分子化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。

【0062】本発明に用いられる感光物及びアルカリ可溶性ノボラック樹脂を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート

ト、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等を用いることができる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組み合わせで使用される。

【0063】更に、N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

【0064】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物には、ストリーション等の塗布性を更に向上させるために、界面活性剤を配合する事ができる。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフロン75、No. 95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は組成物中のアルカリ可溶性樹脂及びキノンジアジド化合物100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは

1重量部以下である。

【0065】これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0066】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系界面活性剤等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0067】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物には、必要に応じ、吸光剤、架橋剤、接着助剤を配合することができる。吸光剤は、基板からのハレーションを防止する目的や透明基板に塗布した際の視認性を高める目的で、必要に応じて添加される。例えば、「工業用色素の技術と市場」（CMC出版）や、染料便覧（有機合成化学協会編）に記載の市販の吸光剤、例えば、C.I. Disperse Yellow 1, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 23, 31, 49, 50, 51, 54, 56, 60, 64, 66, 68, 79, 82, 88, 90, 93, 102, 114及び124、C.I. Disperse Orange 1, 5, 13, 25, 29, 30, 31, 44, 57, 72及び73、C.I. Disperse Red 1, 5, 7, 13, 17, 19, 43, 50, 54, 58, 65, 72, 73, 88, 117, 137, 143, 199及び210、C.I. Disperse Violet 43、C.I. Disperse Blue 96、C.I. Fluorescent Brightening Agent 112, 135及び163、C.I. Solvent Yellow 14, 16, 33及び56、C.I. Solvent Orange 2及び45、C.I. Solvent Red 1, 3, 8, 23, 24, 25, 27及び49、C.I. Pigment Green 10、C.I. Pigment Brown 2等を好適に用いることができる。吸光剤は通常、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、100重量部以下、好ましくは50重量部以下、更に好ましくは30重量部以下の割合で配合される。

【0068】架橋剤は、ポジ画像を形成するのに影響の無い範囲で添加される。架橋剤の添加の目的は、主に、感度調整、耐熱性の向上、耐ドライエッチング性向上等である。架橋剤の例としては、メラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル等にホルムアルデヒドを作用させた化合物、又はそのアルキル変性物や、エポキシ化合物、アルデヒド類、アジド化合物、有機過酸化化合物、ヘキサメチレンテトラミン等を挙げることができる。これら

の架橋剤は、感光剤100重量部に対して、10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合できる。架橋剤の配合量が10重量部を超えると感度が低下し、スカム（レジスト残渣）が生じるようになり好ましくない。

【0069】接着助剤は、主に、基板とレジストの密着性を向上させ、特にエッチング工程においてレジストが剥離しないようにするための目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N、N'-ビス（トリメチルシリル）ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環状化合物や、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物を挙げることができる。

【0070】これらの接着助剤は、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、通常10重量部未満、好ましくは5重量部未満の割合で配合される。

【0071】上記ポジ型フォトレジスト用組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン/二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上にスピンコート法、ロールコート法、フローコート法、ディップコート法、スプレーコート法、ドクターコート法等の適当な塗布方法により塗布後プリベークして、所定のマスクを通して露光し、必要に応じて後加熱（PEB: Post Exposure Bake）を行い、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストを得ることができる。

【0072】

【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、%は、他に指定のない限り、重量%を示す。

合成例（1） 化合物〔II-2〕の合成

攪拌器、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコに常法により合成した2,4-キシレノールのモノメチロール体76.1gとフェノール470g、メタノール200mLを仕込み、濃硫酸5mLをゆ

っくり滴下した後、還流下6時間加熱攪拌した。反応終了後の反応液を蒸留水2Lにそそぎ込み、得られた褐色固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、目的物である白色粉末〔II-2〕79.9gを得た。

【0073】合成例（2） 化合物〔III-1〕の合成
攪拌器、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコに常法により合成した2,6-キシレノールのモノメチロール体76.1gと2,5-キシレノール61.1g、メタノール200mLを仕込み、濃硫酸5mLをゆっくり滴下した後、還流下6時間加熱攪拌した。反応終了後の反応液を蒸留水2Lにそそぎ込み、得られた黄色固体をトルエンで再結晶し、目的物である白色粉末〔III-1〕96.1gを得た。

【0074】合成例（3） 化合物〔IV-1〕の合成
攪拌器、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコに2,6-キシレノール366.5gとメタノール200mL、濃塩酸10mLを仕込み、50℃に保ちながら、m-ヒドロキシアセトフェノンを原料とし、常法により合成したm-イソプロペニルフェノール67.1gのトルエン（500mL）溶液を3時間かけて滴下した。滴下終了後、そのまま1時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液を中和し、メタノール、トルエンを留去、得られた固体をヘキサン、トルエン混合溶媒で洗浄した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、目的物である白色粉末〔IV-1〕60.6gを得た。

【0075】合成例（4） 感光物a-1の合成
化合物〔II-2〕22.8g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド26.9g、およびアセトン400mLを3つ口フラスコに仕込み、均一に溶解した。次いでN-メチルピペリジン10.4gを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を濃縮後、再度アセトンに溶解し、1%塩酸水溶液1.5L中に注ぎ、生じた沈澱をろ別、水洗、乾燥（40℃）を行い、化合物〔II-2〕の1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（感光物a-1）41.4gを得た。254nmの紫外線を使用した検出器を用いて測定した高速液体クロマトグラフィーにおいて、感光物a-1のモノエステル体は全パターン面積の81%であった。

【0076】合成例（5） 感光物a-2の合成
化合物〔III-1〕25.6g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド26.9g、およびアセトン400mLを3つ口フラスコに仕込み、均一に溶解した。次いでN-メチルピペリジン10.4gを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を濃縮後、再度アセトンに溶解し、1%塩酸水溶液1.5L中に注ぎ、生じた沈澱をろ別、水洗、乾燥（40℃）を行い、化合物〔III-1〕の1,2-ナフトキノンジ

アジド-5-スルホン酸エステル(感光物a-2) 44.0gを得た。254nmの紫外線を使用した検出器を用いて測定した高速液体クロマトグラフィーにおいて感光物a-2のモノエステル体は全パターン面積の61%であった。

【0077】合成例(6) 感光物a-3の合成

化合物[IV-1] 24.2g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド26.9g、およびアセトン400mLを3つロフラスコに仕込み、均一に溶解した。次いでN-メチルピペリジン10.4gを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を濃縮後、再度アセトンに溶解し、1%塩酸水溶液1.5L中に注ぎ、生じた沈澱をろ別、水洗、乾燥(40℃)を行い、化合物[IV-1]の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(感光物a-3) 42.7gを得た。254nmの紫外線を使用した検出器を用いて測定した高速液体クロマトグラフィーにおいて、感光物a-3のモノエステル体は全パターン面積の63%であった。

【0078】合成例(7) 化合物[V-1]の合成

攪拌器、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つロフラスコに4-シクロヘキシルフェノール176.3gとテトラメチルアンモニウムヒドロキシド25%水溶液455.8g、蒸留水500mLを仕込み、50℃で加熱、攪拌し、4-シクロヘキシルフェノールを溶解させた。この混合溶液に対し、37%のホルマリン水溶液483.4gを滴下し、そのまま8時間加熱、攪拌した。得られた反応混合物に酢酸75gを滴下し、沈澱した白色粉末を濾取、160gの化合物aを得た。同様の反応装置に、上で得られた化合物a 118g、フェノール706g、メタノール1Lを仕込み、化合物aを溶解した後、硫酸5gを10分かけて滴下した。この混合液を加熱還流させ、5時間攪拌した。得られた反応混合液を蒸留水10Lに注ぎ込み、得られた白色固体を濾取した。この白色固体にトルエン2Lを加え、30分攪拌した後、不溶解物を濾過し、目的物である濾物(化合物[V-1]) 80gを得た。得られた目的物の純度は、ポリスチレン標準のGPCで分析したところ99%であった。

【0079】合成例(8) 化合物[V-2]の合成

上記合成例7のフェノールの代わりにo-クレゾール540gを用いた以外は合成例(7)と同様にして化合物[V-2]を合成した。得られた目的物の純度は99%であった。

【0080】合成例(9) 化合物[VI-1]の合成
合成例7の4-シクロヘキシルフェノールの代わりに2-シクロヘキシルフェノールを用いた以外は合成例(7)と同様にして化合物[VI-1]を合成した。得られた目的物の純度は99%であった。

【0081】合成例(10) 感光物b-1の合成

化合物[V-1] 38.9g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド53.7g、及びアセトン800mLを3つロフラスコに仕込み、均一に溶解した。次いで、N-メチルピペリジン20.8gを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液3L中に注ぎ、生じた沈澱を濾別し、水洗、乾燥(40℃)を行い、化合物[V-1]の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(感光物b-1) 76.8gを得た。254nmの紫外線を使用した検出器を用いて測定した高速液体クロマトグラフィーにおいて、感光物b-1のジエステル体は全パターン面積の82%であり、また、完全エステル(トリエステル)体は全パターン面積の10%であった。なお、上記高速液体クロマトグラフィーの測定は、島津製作所(株)製のLC-6Aクロマトグラフ装置を用い、Waters社製のNova-Pak C18(4μm) 8mmφ×100mmカラムを使用し、キャリア溶媒として、水68.6%、アセトニトリル30.0%、トリエチルアミン0.7%、磷酸0.7%の溶液を2.0mL/分の流速で、行った。

【0082】合成例(11) 感光物b-2の合成

化合物[V-2] 41.7g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド53.7g、及びアセトン800mLを3つロフラスコに仕込み、均一に溶解した。次いで、N-メチルピペリジン20.8gを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液3L中に注ぎ、生じた沈澱を濾別し、水洗、乾燥(40℃)を行い、化合物[V-2]の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(感光物b-2) 79.4gを得た。254nmの紫外線を使用した検出器を用いて測定した高速液体クロマトグラフィーにおいて、感光物b-2のジエステル体は全パターン面積の78%であり、また、完全エステル(トリエステル)体は全パターン面積の12%であった。

【0083】合成例(12) 感光物b-3の合成

化合物[VI-1] 38.9g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド53.7g、及びアセトン800mLを3つロフラスコに仕込み、均一に溶解した。次いで、N-メチルピペリジン20.8gを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液3L中に注ぎ、生じた沈澱を濾別し、水洗、乾燥(40℃)を行い、化合物[VI-1]の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(感光物b-3) 76.8gを得た。254nmの紫外線を使用した検出器を用いて測定した高速液体クロマトグラフィーにおいて、感光物b-3のジエステル体は全パターン面積の87%であり、また、完全エステル体(トリエステル体)は全パターン面積の6%であった。

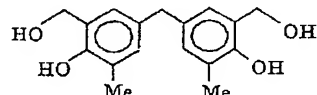
【0084】合成例(13) 化合物[VII-5]の合成

攪拌器、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコにビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン22.8 g、水酸化カリウム13.4 g、7 g及び蒸留水3リットル、メタノール1リットルを仕込み、攪拌し、ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタンを溶解させる。この水溶液に、37%ホルマリン水溶液を1時間かけて滴下し、そのまま48時間攪拌した。反応終了後、酢酸で中和、析出した淡黄色固体(化合物B)25.6 gを濾集した。

【0085】

【化9】

化合物B



【0086】同様の反応装置に、得られた化合物B14.4 gと2-シクロヘキシルフェノール88.0 g及びメタノール1 Lを仕込み、40℃で加熱攪拌、化合物Bと2-シクロヘキシルフェノールを完溶させたところで、濃硫酸5 gを10分かけて滴下し、そのまま加熱還流下、8時間攪拌した。反応終了後、混合液を蒸留水10 Lに晶析し、得られた褐色固体をカラムクロマトグラフィーで精製、化合物【VII-5】180.0 gを得た。

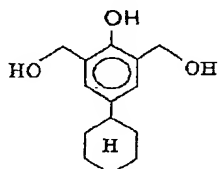
【0087】合成例(14) 化合物【VII-7】の合成

攪拌器、還流冷却管、温度計、滴下装置を取り付けた4つ口フラスコに4-シクロヘキシルフェノール17.6 g、3 gとテトラメチルアンモニウムヒドロキシド25%水溶液45.5 g、蒸留水500 mLを仕込み、50℃で加熱、攪拌し、4-シクロヘキシルフェノールを溶解させた。この混合溶液に対し、37%のホルマリン水溶液48.3 gを滴下し、そのまま8時間加熱、攪拌した。得られた反応混合物を塩酸で中和し、沈殿した白色粉体をろ取、160 gの化合物Cを得た。

【0088】

【化10】

化合物C



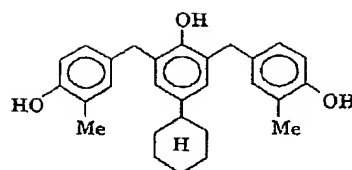
【0089】同様の反応装置に化合物C70.9 g、o-クレゾール32.4 g、メタノール600 mLを仕込み、化合物Cを溶解した後、濃硫酸3.0 gを10分かけて滴下した。この混合液を加熱還流させ、5時間攪拌した。得られた反応混合液を蒸留水6 Lにそそぎこみ、得られた白色固体をろ取した。カラムクロマトグラフィーによりこれを精製し、化合物D68.7 gを得

た。

【0090】

【化11】

化合物D

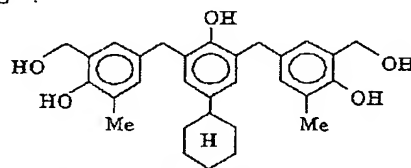


10 【0091】同様の反応装置に上で得られた化合物D41.7 gとテトラメチルアンモニウムヒドロキシド25%水溶液13.7 gを仕込み、40℃で加熱、攪拌し、化合物Dを溶解させた。この混合溶液に対し、37%のホルマリン水溶液48.7 gを滴下し、そのまま8時間加熱、攪拌した。得られた、反応混合物に塩酸で中和し、沈殿した白色粉体をろ取、42.9 gの化合物Eを得た。

【0092】

【化12】

化合物E



【0093】同様の反応装置に上で得られた化合物E42.9 g、フェノール84.7 g、メタノール150 mLを仕込み、化合物Eを溶解した後、濃硫酸1.0 gを10分かけて滴下した。この混合液を加熱還流させ、5時間攪拌した。得られた反応混合液を蒸留水1.5 Lにそそぎこみ、得られた白色固体をろ取した。カラムクロマトグラフィーによりこれを精製し、白色固体である化合物【VII-7】37.7 gを得た。

【0094】合成例(15) 感光物c-1の合成

化合物【VII-5】60.1 g、1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホニルクロリド53.7 g、アセトン800 mLを3つ口フラスコに仕込み、均一に溶解した。次いで、N-メチルピペリジン20.8 gを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液2.5 L中に注ぎ、生じた沈澱をろ別し、水洗、乾燥を行い、化合物【VII-5】の1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホン酸エステル(感光物c-1)97.0 gを得た。

【0095】合成例(16) 感光物c-2の合成

化合物【VII-7】62.9 g、1,2-ナフトキノンジアド-5-スルホニルクロリド67.2 g、アセトン900 mLを3つ口フラスコに仕込み、均一に溶解した。次いで、N-メチルピペリジン26.0 gを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液1%塩酸水溶液3 L中に注ぎ、生じた沈澱をろ別し、水洗、

乾燥を行い、化合物〔V I I-7〕の1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(感光物c-2) 108.8gを得た。

【0096】合成例(17) ノボラック樹脂Aの合成
m-クレゾール45g、p-クレゾール55g、37%ホルマリン水溶液49g及びシウ酸0.13gを3つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温し15時間反応させた。その後温度を200℃まで上げ、徐々に5mmHgまで減圧して、水、未反応のモノマー、ホルムアルデヒド、シウ酸等を除去した。次いで

溶解したアルカリ可溶性ノボラック樹脂を室温に戻して回収した。得られたノボラック樹脂Aは重量平均分子量8100(ポリスチレン換算)であり、分散度は6.30であった。

【0097】合成例(18) ノボラック樹脂Bの合成
p-クレゾール30g、o-クレゾール14g、2, 3-ジメチルフェノール50g、2, 3, 5-トリメチルフェノール20g、2, 6-ジメチルフェノール4.9gを50gのジエチレングリコールモノメチルエーテルと混合し、攪拌器、還流冷却管、温度計を取り付けた3つ口フラスコに仕込んだ。次いで、37%ホルマリン水溶液85gを添加、110℃の油浴で加熱しながら攪拌した。内温が90℃に達した時点で、6.3gの硫酸2水和物を添加した。その後18時間油浴の温度を130℃に保って反応を続け、次いで還流冷却管を取り除いて200℃で減圧蒸留し、未反応モノマーを取り除いた。得られたノボラック樹脂はMwが3280、分散度は2.75であった。

【0098】合成例(19) ノボラック樹脂Cの合成
m-クレゾール50g、p-クレゾール25g、2, 5-キシレノール28g、37%ホルマリン水溶液53g及びシウ酸0.15gを3つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温し14時間反応させた。その後温度を200℃まで上げ、徐々に1mmHgまで減圧して、水、未反応のモノマー、ホルムアルデヒド、シウ酸等を留去した。次いで溶解したノボラック樹脂を室温に戻して回収した。得られたノボラック樹脂は重量平均分子量4800(ポリスチレン換算)であった。次いでこのノボラック樹脂20gをメタノール60gに完全に溶解した後、これに水30gを攪拌しながら徐々に加え、樹脂成分を沈澱させた。上層をデカンテーションにより除去し、沈澱した樹脂分を回収して40℃に加熱し、減圧下で24時間乾燥させてアルカリ可溶性ノボラック樹脂Bを得た。得られたノボラック樹脂は、重量平均分子量9960(ポリスチレン換算)であり、分散度

は3.50であった。また、モノマー、ダイマー、トリマーの含量は各々、0%、2.3%、3.5%であり、分別再沈操作により低分子量成分が43%除去されていた。

【0099】合成例(20) ノボラック樹脂Dの合成
m-クレゾール60g、p-クレゾール20g、2, 3, 5-トリメチルフェノール25g、37%ホルマリン水溶液56g及びシウ酸0.16gを3つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温し16時間反応させた。その後温度を200℃まで上げ、徐々に1mmHgまで減圧して、水、未反応のモノマー、ホルムアルデヒド、シウ酸等を留去した。次いで溶解したノボラック樹脂を室温に戻して回収した。得られたノボラック樹脂は重量平均分子量3800(ポリスチレン換算)であった。次いでこのノボラック樹脂20gをアセトン60gに完全に溶解した後、これにヘキサン60gを攪拌しながら徐々に加え、2時間静置させ、上層をデカンテーションにより除去し、沈澱した樹脂分を回収して40℃に加熱し、減圧下で24時間乾燥させてアルカリ可溶性ノボラック樹脂Cを得た。得られたノボラック樹脂は、重量平均分子量8300(ポリスチレン換算)であり、分散度は3.20であった。また、モノマー、ダイマー、トリマーの含量は各々、0%、2.1%、3.0%であり、分別再沈操作により低分子量成分が56%除去されていた。

【0100】ポジ型フォトリジスト組成物の調製と評価
上記合成例(4)~(6)で得られた感光物a-1~a-3、上記合成例(10)~(12)で得られた感光物b-1~b-3、上記合成例(15)~(16)で得られた感光物c-1~c-2、上記合成例(17)~(20)で得られたノボラック樹脂A~D、溶剤及び必要に応じてポリヒドロキシ化合物を表1に示す割合で混合し、均一溶液とした後、孔径0.10μmのテフロン製マイクロフィルターを用いて濾過し、フォトリジスト組成物を調整した。このフォトリジスト組成物をスピナーを用い、回転数を変えてシリコンウエハー上に塗布し、真空密着式ホットプレートで90℃、60秒間乾燥して、膜厚がそれぞれ0.97μm及び1.02μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置(ニコン社製縮小投影露光装置NSR-200519C)を用い露光した後、110℃で60秒間PEBを行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間水洗して乾燥した。

【0101】

【表1】

ノボラック樹脂				感光物		ポリヒドロキシ化合物		溶剤	
種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量
実施例									
1	A	100	a-1/b-1	27	—	—	s-1	370	
2	A	100	a-2/b-3	29	—	—	s-2	360	
3	A	100	a-3/c-1	28	—	—	s-3	350	
4	B	81	a-1/b-1	27	p-1	20	s-1	360	
5	B	82	a-2/b-2	30	p-3	18	s-2	360	
6	B	80	a-3/b-1	28	p-2	19	s-2/s-4	285/95	
7	B	80	a-3/c-2	30	p-1	20	s-3	350	
8	C	80	a-1/b-1	29	p-1	21	s-1	360	
9	C	71	a-2/b-1	28	p-2	21	s-2	360	
10	C	82	a-3/b-2	31	p-3	20	s-3	370	
11	D	80	a-1/b-1	30	p-2	19	s-2	350	
12	D	82	a-2/c-2	29	p-1	18	s-2/s-4	285/95	
13	D	80	a-3/b-1	30	p-3	20	s-3	370	
比較例									
1	A	100	a-1	30	—	—	s-1	360	
2	A	100	a-2	31	—	—	s-2	350	
3	B	81	a-1	30	p-2	19	s-2	370	
4	B	80	a-2	39	p-1	23	s-1	360	
5	B	79	a-3	33	p-3	18	s-3	350	
6	C	79	a-1	30	p-2	19	s-2	360	
7	C	80	a-3	31	p-2	20	s-3	380	

p-1 : α , α , α' -トリス (4-ヒドロキシフェニル) -

1-エチル-4-イソプロピルベンゼン

p-2 : トリス (4-ヒドロキシフェニル) メタン

p-3 : 1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン

s-1 : エチルセルソルブアセテート

s-2 : 2-ヒドロキシプロピオン酸エチル

s-3 : 3-メトキシプロピオン酸メチル

s-4 : 3-エトキシプロピオン酸エチル

【0102】この様にして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストを評価した。結果を表2に示す。感度は0.60 μm のマスクパターンを再現する露光量の逆数をもって定義し、比較例1のレジスト膜厚1.02 μm における感度に対する相対値で示した。解像力は、0.60 μm のマ

スクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。レジストの形状は0.60 μm のレジストパターン断面におけるレジスト壁面とシリコンウエハーの平面のなす角(θ)で表した。

【0103】

【表2】

	相 対 感 度		解 像 力 (μm)		レジスト形状 (θ)	
	膜厚	膜厚	膜厚	膜厚	膜厚	膜厚
	0.97	1.02	0.97	1.02	0.97	1.02
実施例						
1	1.0	1.0	0.34	0.34	87	87
2	1.2	1.1	0.32	0.32	88	88
3	1.1	1.1	0.33	0.33	87	87
4	1.0	1.0	0.30	0.30	89	89
5	1.1	1.1	0.30	0.30	88	88
6	1.0	1.0	0.30	0.30	89	89
7	1.2	1.2	0.29	0.29	88	88
8	1.1	1.1	0.31	0.31	88	88
9	1.0	1.1	0.31	0.31	87	87
10	1.2	1.2	0.32	0.32	87	87
11	1.0	1.0	0.31	0.31	87	87
12	1.0	1.0	0.31	0.31	88	88
13	1.1	1.1	0.30	0.30	88	88
比較例						
1	0.9	1.0	0.35	0.36	83	82
2	1.0	0.8	0.34	0.33	85	84
3	0.9	1.0	0.31	0.33	86	87
4	1.1	1.2	0.33	0.32	87	86
5	1.0	1.2	0.32	0.30	86	88
6	1.0	1.1	0.35	0.33	87	87
7	0.8	1.0	0.32	0.35	89	88

【0104】これからわかるように、本発明の感光物を用いたレジストでは、解像力、レジスト形状が良好で、かつレジスト性能の膜厚依存性が小さくなることがわかった。

【0105】

【発明の効果】本発明は、高感度、高解像力、かつレジスト性能の膜厚依存性が小さいポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することができる。